



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 1月21日
Date of Application:

出願番号 特願2003-012119
Application Number:

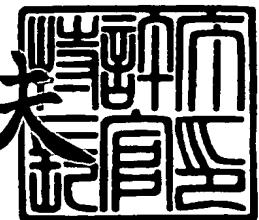
[ST. 10/C] : [JP2003-012119]

出願人 三菱瓦斯化学株式会社
Applicant(s):

2003年10月31日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P2003-021

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 73/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

【氏名】 石井 賢治

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

【氏名】 則末 泰正

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

【氏名】 大野 大典

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

【氏名】 名和田 道生

【特許出願人】

【識別番号】 000004466

【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100117891

【弁理士】

【氏名又は名称】 永井 隆

【電話番号】 03-3283-5124

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 025737

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102335

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

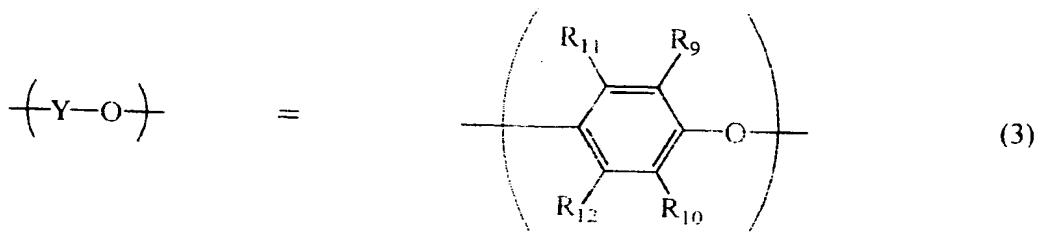
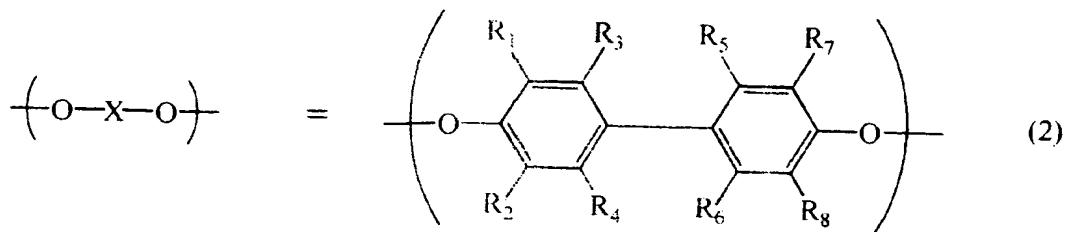
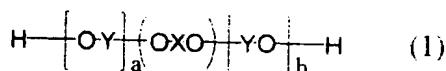
【発明の名称】 エポキシ樹脂硬化剤および硬化性エポキシ樹脂組成物および硬化物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式(1)で示される数平均分子量が500～3000のエポキシ樹脂硬化剤

【化1】

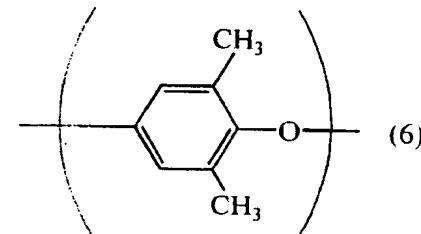
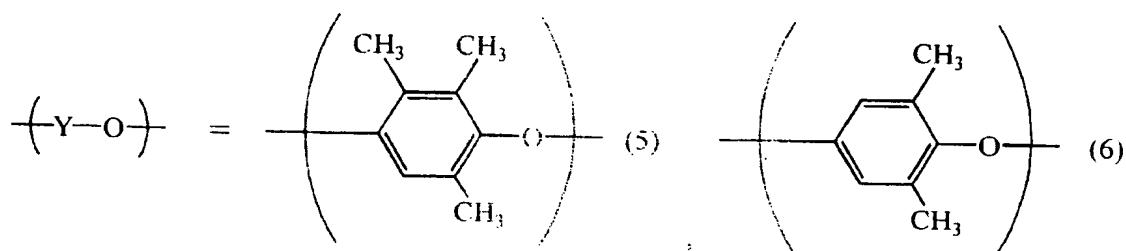
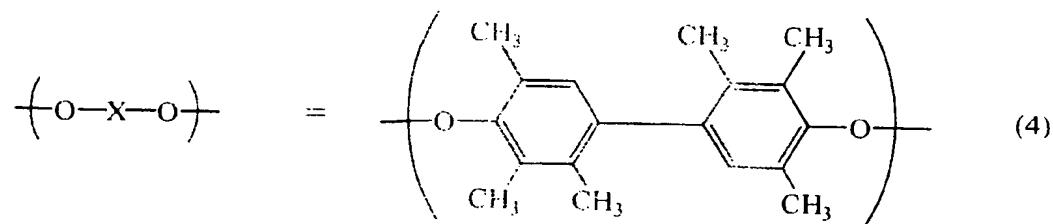


(式中、 $-(O-X-O)-$ は構造式(2)で示され、 R_1, R_2, R_3, R_7, R_8 は、同一または異なつてもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 R_4, R_5, R_6 は、同一または異なつてもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 $-(O-Y)-$ 及び $-(Y-O)-$ は構造式(3)で定義される1種類の構造、または構造式(3)で定義される2種類以上の構造がランダムに配列したものである。 R_9, R_{10} は、同一または異なつてもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 R_{11}, R_{12} は、同一または異なつてもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 a, b は、少なくともいずれか一方が0でない、0～3の整数を示す。)

【請求項2】

-(0-X-0)-が構造式(4)で示され、-(0-Y)-及び-(Y-0)-が構造式(5)あるいは、構造式(6)あるいは、構造式(5)と構造式(6)がランダムに配列した構造を有することを特徴とする請求項1記載のエポキシ樹脂硬化剤

【化2】



【請求項3】

-(0-Y)-及び-(Y-0)-が構造式(6)で示される構造を有する請求項2記載のエポキシ樹脂硬化剤

【請求項4】

エポキシ樹脂と請求項1記載のエポキシ樹脂硬化剤とを含有してなる硬化性エポキシ樹脂組成物

【請求項5】

請求項4記載の硬化性エポキシ樹脂組成物を硬化させてなる硬化物

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エポキシ樹脂硬化剤に関する。本発明のエポキシ樹脂硬化剤はエポキシ樹脂と組み合わせて硬化性樹脂組成物とし、これを硬化させることによって耐

熱性、低誘電特性に優れ、吸水率の低い高分子材料を得ることができるものであり、かかる硬化性樹脂組成物は、半導体封止材、電気絶縁材料、銅張り積層板用樹脂、レジスト、電子部品の封止用樹脂、液晶のカラーフィルター用樹脂、塗料、各種コーティング剤、接着剤、ビルドアップ積層板材料、FRP等の広範な用途に用いることができる。

【0002】

【従来の技術】

従来、エポキシ樹脂は機能性高分子材料の原料として用いられている。しかしながら、近年これらの応用分野における要求性能の高度化に伴い、機能性高分子材料として求められる物性はますます厳しくなってきている。かかる物性として、例えば、耐熱性、耐候性、耐薬品性、低吸水性、高破壊韌性、低誘電率、低誘電正接等が求められている。

【0003】

例えば、印刷配線板分野ではエポキシ樹脂硬化物が絶縁材料として広く用いられているが、近年の信号の高周波化に伴う信号減衰の問題から、従来のエポキシ樹脂硬化物では誘電特性が不十分となりつつあり、さらなる低誘電特性を有する材料が望まれている。半導体封止材では、半田時に高温にさらされることにより、吸湿していた水分が膨張にクラックが入ることから、高い耐熱性と低い吸湿性とが要求され、現在主として用いられているクレゾールノボラック型エポキシ樹脂とフェノールノボラック樹脂硬化剤とを用いたエポキシ樹脂封止材は、耐熱性および吸湿性とも充分とはいえない。これらの要求に対して、例えば、エポキシ樹脂硬化剤、添加剤としてインデンを用いる方法（例えば、特許文献1参照。）が提案されているが、近年の高耐熱化、低誘電特性化、低吸水率化の要求はますます厳しくなっている。

【0004】

【特許文献1】特開平9-208673号公報（第1-5頁）

【0005】

【本発明が解決しようとする課題】

本発明は、耐熱性に優れ、低誘電率、低誘電正接、低吸水率である硬化物を与え

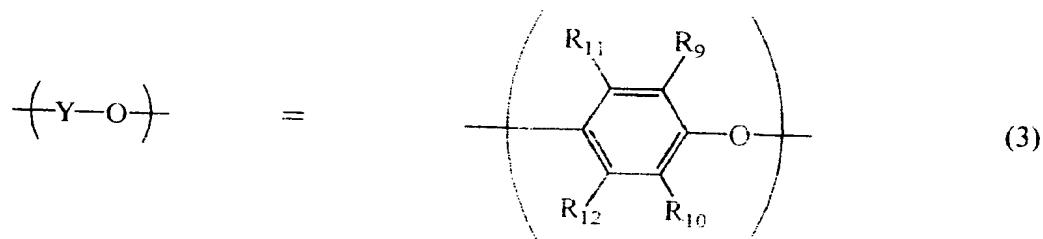
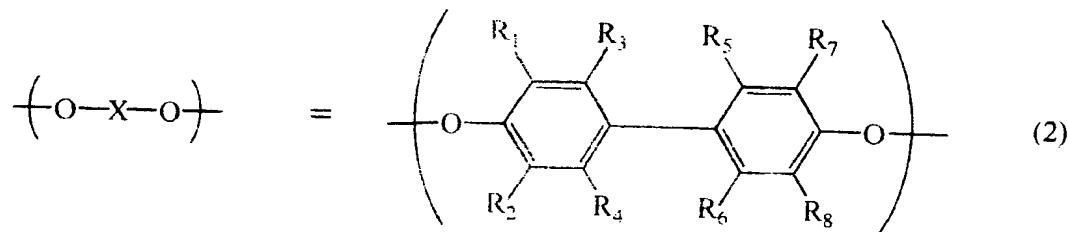
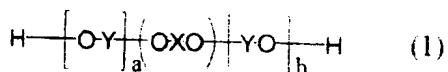
るエポキシ樹脂硬化剤および硬化性エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、鋭意検討を重ねた結果、PPE骨格の優れた誘電特性・耐熱性を引き継いだ数平均分子量が500～3000の2官能性フェニレンエーテルオリゴマーをエポキシ樹脂硬化剤として用い、エポキシ樹脂と組み合わせて硬化させることにより、優れた耐熱性を有し、低誘電特性で、低吸水率である硬化物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、一般式(1)に表されるエポキシ樹脂硬化剤に関し、さらにエポキシ樹脂と該エポキシ樹脂硬化剤からなる硬化性エポキシ樹脂組成物に関し、さらには該組成物を硬化させてなる硬化物に関する。

【化3】



(式中、 $-(O-X-O)-$ は構造式(2)で示され、 R_1, R_2, R_3, R_7, R_8 は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 R_4, R_5, R_6 は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 $-(O-Y)-$ 及び $-(Y-O)-$ は構造式(3)で示され、 $R_{11}, R_{12}, R_9, R_{10}$ は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。)

3)で定義される1種類の構造、または構造式(3)で定義される2種類以上の構造がランダムに配列したものである。R9,R10は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R11,R12は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。a,bは、少なくともいずれか一方が0でない、0~30の整数を示す。)

【0007】

【発明実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。一般式(1)で表される化合物において、R1,R2,R3,R7,R8は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R4,R5,R6は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。-(Y-O)-は構造式(3)で定義される1種類の構造、または構造式(3)で定義される2種類以上の構造がランダムに配列したものである。R9,R10は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R11,R12は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。a,bは、少なくともいずれか一方が0でない、0~30の整数を示す。これらのなかでも好ましくは、R1,R2,R3,R7,R8は炭素数3以下のアルキル基、R4,R5,R6は水素原子または炭素数3以下のアルキル基、R9,R10は炭素数3以下のアルキル基、R11,R12は水素原子または炭素数3以下のアルキル基である。分子量は小さすぎるとフェニレンエーテル骨格の有する耐熱性、電気特性が得られず、また、大きすぎるとエポキシ樹脂との反応性が低下することから、好ましくは数平均分子量が500~3000である。

【0008】

一般式(1)で表されるエポキシ樹脂硬化剤の製法は、特に限定されず、いかなる方法で製造してもよい。例えば、特願2001-196569、特願2002-279389に記載の方法で、2官能フェノール化合物と1官能フェノール化合物を銅、アミン存在下、酸化カップリングにより製造することができる。

【0009】

一般式（1）で表されるエポキシ樹脂硬化剤を硬化性エポキシ樹脂組成物とする際には、エポキシ樹脂硬化剤の水酸基のモル（A）とエポキシ樹脂のエポキシ基のモル（B）のモル比（B/A）が0.5～10となるように配合するのが好ましく、特に好ましくは1～5である。

【0010】

本発明で使用されるエポキシ樹脂としては、一般に公知のものが使用できる。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、キシレンノボラック型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、脂環式エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、特願2001-353194、特願2002-018508に示されるPPE骨格を有するエポキシ樹脂等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は1種あるいは2種以上混合して用いられる。

【0011】

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物には上記エポキシ樹脂硬化剤が必須成分として配合されるが、その他の配合成分には特に限定はなく、公知のエポキシ硬化剤を併用することもできる。例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールA、ビスフェノールF等のフェノール類、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸等の酸無水物類、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジシアジアミド等のアミン類が挙げられる。

【0012】

また、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物には本発明のエポキシ樹脂硬化剤を全硬化剤の総量に対して5wt%以上、好ましくは10wt%以上配合するのがよい。配合量が少ないと物性改良効果が小さい場合がある。

【0013】

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物には、必要に応じて公知の硬化促進剤を使用できる。例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエ

チル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール等のイミダゾール類、トリブチルホスфин、トリフェニルホスфин、トリス（ジメトキシフェニル）ホスфин等のホスфин類、テトラフェニルホスホニウムボレート、メチルトリブチルホスホニウムテトラフェニルボレート等のホスホニウム塩、2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、ベンジルジメチルアミン、テトラメチルブチルグアニジン等のアミン類、トリエチルアンモニウムテトラフェニルボレート等のアンモニウム塩が挙げられる。これらの硬化促進剤は1種あるいは2種以上混合して用いられる。これらの硬化促進剤の使用量は、エポキシ樹脂に対して0.05～7wt%であり、より好ましくは、0.1～5wt%である。

【0014】

また、本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、エポキシ樹脂以外の硬化性樹脂を添加することもできる。例えば、シアネット樹脂、オキセタン樹脂、エチレン性不飽和基を有する樹脂等が挙げられる。

【0015】

さらに本発明の硬化性樹脂組成物を製造する際には、必要に応じて、ガラス纖維、有機基材、無機充填剤、着色顔料、消泡剤、表面調整剤、難燃剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、重合禁止剤、流動調整剤、熱可塑性樹脂等の公知の添加剤を添加することができる。無機充填剤としては、例えば、天然シリカ、溶融シリカ、アモルファスシリカ等のシリカ類、ホワイトカーボン、チタンホワイト、アエロジル、アルミナ、タルク、天然マイカ、合成マイカ、カオリン、クレー、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、E-ガラス、A-ガラス、C-ガラス、L-ガラス、D-ガラス、S-ガラス、NE-ガラス、M-ガラスG20等が挙げられる。このようにして得られた硬化性樹脂組成物は、半導体封止材、電気絶縁材料、銅張り積層板用樹脂、レジスト、電子部品の封止用樹脂、液晶のカラーフィルター用樹脂、塗料、各種コーティング剤、接着剤、ビルドアップ積層板材料、FRP等の各種用途に有用である。

【0016】

本発明の硬化物は、前述の方法で得られた本発明の硬化性樹脂組成物を、公知の

方法、例えば、電子線、紫外線および熱による硬化方法に従って硬化することにより得られる。

【0017】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例により特に限定されるものではない。なお、数平均分子量および重量平均分子量の測定にゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)法により求めた。

【0018】

(2官能性フェニレンエーテルオリゴマーボリマーの合成)

(合成例1)

攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた12Lの縦長反応器にCuBr₂ 2.77g(12.5mmol)、N,N'-ジ-t-ブチルエチレンジアミン0.54g(3.1mmol)、n-ブチルジメチルアミン20.03g(198.3mmol)、トルエン 2,600gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ2,300gのメタノールに溶解させた2,2',3,3',5,5'-ヘキサメチル-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジオール(以下HMBPと記す) 129.32g(0.48mol)、2,6-ジメチルフェノール175.31g(1.44mol)、N,N'-ジ-t-ブチルエチレンジアミン0.36g(2.1mmol)、n-ブチルジメチルアミン7.79g(77.1mmol)、の混合溶液(構造式(2)で表される2価のフェノール体と構造式(3)で表される1価のフェノールのモル比率1:3)を、窒素と空気とを混合して酸素濃度8%に調整した混合ガスを5.2 L/minの流速でバーピングを行いながら230分かけて滴下し、攪拌を行った。滴下終了後、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム14.20g(37.4mmol)を溶解した水1,500gを加え、反応を停止した。水層と有機層を分液し、有機層を1.0Nの塩酸水溶液、次いで純水で洗浄した。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、樹脂イ295.6gを得た。樹脂イの数平均分子量は650、重量平均分子量は1,040、水酸基当量が325であった。

【0019】

(合成例2)

攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた12Lの縦長反応器にCuBr₂ 6.64g(29.9mmol)、N,N'-ジ-t-ブチルエチレンジアミン1.29g(7.5mmol)、n-ブチ

ルジメチルアミン48.07g(475.9mmol)、トルエン 2,600gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ2,300gのメタノールに溶解させたHMBP 129.32g(0.48mol)、2,6-ジメチルフェノール584.38g(4.79mol)、N,N'-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン0.87g(5.1mmol)、*n*-ブチルジメチルアミン18.69g(185.1mmol)の混合溶液(構造式(2)で表される2価のフェノール体と構造式(3)で表される1価のフェノール体のモル比率1:10)を、窒素と空気とを混合して酸素濃度8%に調整した混合ガスを5.2 L/minの流速でバブリングを行いながら230分かけて滴下し、攪拌を行った。滴下終了後、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム34.09g(89.7mmol)を溶解した水1,500gを加え、反応を停止した。水層と有機層を分液し、有機層を1.0Nの塩酸水溶液、次いで純水で洗浄した。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、樹脂口702.2gを得た。樹脂口の数平均分子量は1,490、重量平均分子量は2,320、水酸基当量が750であった。

【0020】

(合成例3)

攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた12Lの縦長反応器にCuBr₂ 9.36g(42.1mmol)、N,N'-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン1.81g(10.5mmol)、*n*-ブチルジメチルアミン67.77g(671.0mmol)、トルエン 2,600gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ2,300gのメタノールに溶解させたHMBP 129.32g(0.48mol)、2,6-ジメチルフェノール878.4g(7.2mol)、N,N'-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン1.22g(7.2mmol)、*n*-ブチルジメチルアミン26.35g(260.9mmol)の混合溶液(構造式(2)で表される2価のフェノール体と構造式(3)で表される1価のフェノール体のモル比率1:15)を、窒素と空気とを混合して酸素濃度8%に調整した混合ガスを5.2 L/minの流速でバブリングを行いながら230分かけて滴下し、攪拌を行った。滴下終了後、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム48.06g(126.4mmol)を溶解した水1,500gを加え、反応を停止した。水層と有機層を分液し、有機層を1.0Nの塩酸水溶液、次いで純水で洗浄した。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、樹脂ハ990.1gを得た。樹脂ハの数平均分子量は1975、重量平均分子量は3514、水酸基当量が990であった。

【0021】

(実施例 1)

樹脂イとエポキシ樹脂、硬化促進剤を水酸基とエポキシ基のモル比（エポキシ基/水酸基）が2となるように表1の通り配合し、120℃で溶融脱気、注型した後、180℃10時間硬化させて、硬化物を得た。

【0022】

(実施例 2～5)

樹脂イ、樹脂ロ、樹脂ハとエポキシ樹脂、硬化促進剤を水酸基とエポキシ基のモル比（エポキシ基/水酸基）が1となるように表1の通り配合し、120℃で溶融脱気、注型した後、180℃10時間硬化させて、硬化物を得た。

【0023】

(比較例 1)

エポキシ樹脂とエポキシ硬化剤、硬化促進剤を表1の通り配合し、120℃で溶融脱気、注型した後、180℃10時間硬化させて、硬化物を得た。

【0024】

(比較例 2、3)

エポキシ樹脂とエポキシ硬化剤、硬化促進剤を水酸基とエポキシ基のモル比（エポキシ基/水酸基）が1となるように表1の通り配合し、120℃で溶融脱気、注型した後、180℃10時間硬化させて、硬化物を得た。

【0025】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
エポキシ樹脂	ビスフェノールA型エポキシ	100	—	—	—	—	100	—	—
	クレゾールノボラック型エポキシ	—	100	100	100	—	—	100	—
	ジシクロペニタジエンノボラック型エポキシ	—	—	—	—	100	—	—	100
硬化剤	樹脂イ	100	171	—	—	118	—	—	—
	樹脂ロ	—	—	395	—	—	—	—	—
	樹脂ハ	—	—	—	521	—	—	—	—
硬化促進剤		フェノールノボラック樹脂	—	—	—	—	—	54	37
硬化促進剤		2-エチル-4-メチルイミダゾール	0.5	0.2	0.2	0.2	2	0.2	0.2

ビスフェノールA型エポキシ：エピコート828（ジャパンエポキシレジン製）

クレゾールノボラック型エポキシ：EOCN102S（日本化薬製）

ジシクロペニタジエンノボラック型エポキシ：HP7200（大日本インキ製）

フェノールノボラック樹脂：TD2093（大日本インキ製）

【0026】

実施例1～5、比較例1～3で得られた硬化物の特性を以下の方法により評価した。

ガラス転移温度 (Tg)：動的粘弾性測定 (DMA) により求めた。振動周波数10Hzで測定を行った。

誘電率、誘電正接：空洞共振摂動法により求めた。

吸水率：121°C、100%RH、100時間処理した後の吸水率を求めた。

【0027】

以上の物性の評価結果を表2に示す。

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
Tg (°C)	155	151	154	155	151	108	157	160
誘電率 (1GHz)	2.85	2.83	2.80	2.79	2.83	3.26	3.22	3.17
誘電正接 (1GHz)	0.017	0.015	0.012	0.011	0.014	0.035	0.031	0.031
吸水率	0.9	0.7	0.5	0.4	0.6	1.7	1.9	1.7

【0028】

【発明の効果】

本発明のエポキシ樹脂硬化剤は、エポキシ樹脂と組み合わせて硬化させることにより高いガラス転移温度を有し、低誘電率、低誘電正接、低吸水率である硬化物を与えることから、高機能性高分子材料として極めて有用であり、熱的、電気的に優れた材料として半導体封止材、電気絶縁材料、銅張り積層板用樹脂、レジスト、電子部品の封止用樹脂、液晶のカラーフィルター用樹脂、塗料、各種コーティング剤、接着剤、ビルドアップ積層板材料、FRPなどの幅広い用途に使用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐熱性、電気特性、耐湿性の優れたエポキシ樹脂硬化物を得る。

【解決手段】 2官能フェニレンエーテルオリゴマーを硬化剤として用いたエポキシ樹脂硬化物はガラス転移点が高く、低誘電率、低誘電正接、低吸水率でありポリフェニレンエーテル骨格の優れた性質を受け継いだバランスのとれた特性を有していた。

職権訂正履歴（職権訂正）

特許出願の番号	特願 2003-012119
受付番号	50300087761
書類名	特許願
担当官	小菅 博 2143
作成日	平成15年 1月22日

<訂正内容1>

訂正ドキュメント

明細書

訂正原因

職権による訂正

訂正メモ

【請求項1】の欄の前に【特許請求の範囲】の欄名を追加訂正します。

訂正前内容

【請求項1】

一般式(1)で示される数平均分子量が500～3000のエポキシ樹脂硬化剤

訂正後内容

【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)で示される数平均分子量が500～3000のエポキシ樹脂硬化剤

次頁無

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-012119
受付番号	50300087761
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 1月30日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 1月21日
-------	-------------

次頁無

特願2003-012119

出願人履歴情報

識別番号 [000004466]

1. 変更年月日 1990年 8月20日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
氏 名 三菱瓦斯化学株式会社

2. 変更年月日 1994年 7月26日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
氏 名 三菱瓦斯化学株式会社